

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Doc. 1-1 on ss 6 from WPIL using MAX

©Derwent Information

## Drying wetting, washing and/or cleaning agent or component - with superheated steam, allowing regulation of e.g. bulk density

Patent Number : WO9315811

International patents classification : B01D-001/18 B01D-005/00 B01F-017/00 C11D-001/12 C11D-011/00 C11D-011/02 C11D-017/00 F26B-003/00 F26B-003/08 B01D-053/26 B01J-002/02 B01J-002/16 C01B-033/20 C11D-011/04 C11D-017/06 F26B-003/12 F26B-021/04 F26B-025/00

### • Abstract :

WO9315811 A In drying wet wetting, washing and/or cleaning agents (IA) and/or components (IB) of these and their aq. solns. and/or suspensions with superheated steam (II), which is recycled after removing the fraction of water vapourised in the drying stage, (II) leaves the drying zone at a temp. of min. 150 (esp. min. 180) deg.C and the internal pressure of the (II)-filled system is at or esp. above normal to prevent air entering, e.g. at sites of damage, the internal pressure pref. being under ca. 50 mbar gauge.

(I) may be zeolite cpds., esp. NaA zeolite. Pref. the starting material is spray dried through nozzle(s), e.g. with rotating discs, and the inlet temp. (Ti) of (II) is min. 250 deg.C. To produce high bulk density, Ti is min. 325, esp. min. 350 deg.C and the amt. (Wv) of water vapourised is min. 300 (esp. min.) 400 kg/m2.h w.r.t. the cross-section of the drying zone. To produce the bulk density, Ti is max. 280 deg.C and Wv is 100-250 kg/m2.h. In both cases, the (II) throughput is 1.0-4.0 (pref. 1.5-3.0, esp. 1.8-2.5) m3/m2.s.

Additives (III) may be incorporated in the incompletely dry prod. to bind the residual water (partly), so that the dry prod. has storage-stable bulk and free-running property and (III) pref. are (partly) added to the aq. soln. or suspension before drying.

ADVANTAGE - (I) with the required properties, e.g. bulk density, can be produced by using suitable operating parameters. (Dwg.0/0)  
US5536430 A The process of producing anionic surfactant concentrates contg. at least about 35% by wt. of anionic surfactant in the form of solid, free-flowing powders or granules having an absorbent porous inner structure and an apparent density of from about 150 to about 370 g./l., comprising preparing aqueous solutions, emulsions or suspensions of the surfactant concentrates and drying the aqueous solutions, emulsions or suspensions of the surfactant concentrates with a drying medium consisting of superheated steam. (Dwg.0/0)

US5544427 A A process for the production of pourable and free flowing granules for use as wetting agents, detergents or cleaning products comprising:

a) drying an aqueous solution or suspension of materials selected from the group consisting of wetting agents, detergents, cleaning products and mixtures thereof, in a drying vessel using a hot gas stream of superheated steam to form granules thereof,

b) terminating step a) before said granules are damaged by heat,

c) freeing said hot gas stream from entrained particles of said materials by means of filters, and

d) exposing said filters to bursts of superheated steam to remove any particles of said materials from said filters. (Dwg.0/2)

US5637560 A A process for the production of wetting-, washing- or cleaning-active anionic surfactant salts comprising reacting inorganic or organic bases with anionic surfactant intermediates containing hydrophilic negatively charged groups attached to hydrophobic groups by combining a spray of the bases and the anionic surfactant intermediates to form salts of the anionic surfactant intermediates selected from the group consisting of carboxylates, sulphates, sulphonates, phosphates and phosphonates, and then introducing the spray into an inert gas phase consisting of superheated steam whereby the spray is at least partly dried.

### • Publication data :

Patent Family : WO9315811 A1 19930819 DW1993-34 B01D-001/18 Ger 34p \* AP: 1993WO-EP00264 19930204 DSNW: AU BB BG BR CA CZ FI HU JP KP KR LK MG MN MW NO PL RO RU SD SK US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL OA PT SE  
ES2079981 T3 19960116 DW1996-10 B01D-005/00 FD: Based on EP-625924 AP: 1993EP-0917376 19930204  
ES2110596 T3 19980216 DW1998-13 C11D-011/00 FD: Based on EP-626005 AP: 1993EP-0903932 19930209

US5637560 A 19970610 DW1997-29 C11D-011/02 9p AP: 1993WO-EP00262 19930204; 1994US-0284699 19941012; 1996US-0613395 19960311  
RU2113455 C1 19980620 DW1999-53 C11D-001/12 AP: 1994RU-0041833 19930209  
US5536430 A 19960716 DW1996-34 C11D-011/00 12p FD: Based on WO9316165 AP: 1993WO-EP00302 19930209; 1994US-0290860 19941012  
US5544427 A 19960813 DW1996-38 F26B-003/08 9p FD: Based on WO9315812 AP: 1993WO-EP00265 19930204; 1994US-0284694 19940812  
DE4206050 A1 19930902 DW1993-36 C11D-001/12 9p AP: 1992DE-4206050 19920227  
AU9334530 A 19930903 DW1994-01 C11D-011/00 FD: Based on WO9316164 AP: 1993AU-0034530 19930204  
AU9334532 A 19930903 DW1994-01 B01D-001/18 FD: Based on WO9315811 AP: 1993AU-0034532 19930204  
AU9334960 A 19930903 DW1994-01 C11D-011/00 FD: Based on WO9316165 AP: 1993AU-0034960 19930209  
DE4206495 A1 19930909 DW1993-37 C11D-011/02 11p AP: 1992DE-4206495 19920302  
DE4206521 A1 19930909 DW1993-37 C11D-011/00 14p AP: 1992DE-4206521 19920302

### • Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA  
(HENK ) HENKEL KG  
(COGN-) COGNIS GES BIO & UMWELTTECHNOLOGIE MBH  
Inventor(s) : FUES J; RAEHSE W; BECK W; WELPER S;  
GRUBER B; PAATZ K; PATTERBERG H; POLY W; SYLDATH A;  
JUNG D; FUES JF; SONNEMANN D; KOCH O; VOGLER R;  
FUS J; REZE W

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

CN1076383 A 19930922 DW1994-25 B01F-017/00 AP:  
1993CN-0101459 19930211  
CN1076482 A 19930922 DW1994-25 C11D-011/02 AP:  
1993CN-0101454 19930211  
DE4208773 A1 19930923 DW1993-39 F26B-003/00 11p AP:  
1992DE-4208773 19920319  
CN1076721 A 19930929 DW1994-26 C11D-011/02 # AP:  
1993CN-0101453 19930211  
CN1076722 A 19930929 DW1994-26 C11D-011/02 AP:  
1993CN-0101457 19930211  
CN1076723 A 19930929 DW1994-26 C11D-017/00 AP:  
1993CN-0101455 19930211  
TW-234142 A 19941111 DW1995-04 C11D-011/02 AP:  
1993TW-0101639 19930305  
EP-625924 A1 19941130 DW1995-01 B01D-005/00 Ger FD:  
Based on WO9315816 AP: 1993EP-0917376 19930204; 1993WO-  
EP00263 19930204 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL  
SE  
EP-626005 A1 19941130 DW1995-01 C11D-011/00 Ger FD:  
Based on WO9316165 AP: 1993EP-0903932 19930209; 1993WO-  
EP00302 19930209 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL  
SE  
EP-626006 A1 19941130 DW1995-01 C11D-011/00 Ger FD:  
Based on WO9316164 AP: 1993EP-0917387 19930204; 1993WO-  
EP00262 19930204 DSR: DE ES FR GB IT  
Priority n° : 1992DE-4208773 19920319; 1992DE-4204035  
19920212; 1992DE-4204090 19920212; 1992DE-4206050  
19920227; 1992DE-4206495 19920302; 1992DE-4206521  
19920302; 1992DE-4209434 19920319; 1992DE-4234376  
19921012; 1993CN-0101453 19930211; 1992DE-4209432  
19920324  
Covered countries : 42  
Publications count : 23  
Cited patents : DE2746927; GB2064346; US3325970;  
US4289577; DE4030688; WO9205849; EP-319819; FR2002088;  
US3946495; US4171243; US4376010

• Accession codes :

Accession N° : 1993-272606 [34]  
Related Acc. N° : 1993-265373 1993-  
265395 1993-272607 1993-272608 1993-  
272610 1993-272611 1993-272870 1993-  
272871 1994-151298  
Sec. Acc. n° CPI : C1993-121588  
Sec. Acc. n° non-CPI : N1993-209397

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D11-D03 J08-F02  
Derwent Classes : A97 D15 D25 E19 J01  
J04 J08 Q76

• Update codes :

Basic update code :1993-34  
Equiv. update code :1993-36; 1993-37;  
1993-39; 1994-01; 1994-25; 1994-26; 1995-  
01; 1995-04; 1996-10; 1996-34; 1996-38;  
1997-29; 1998-13; 1999-53

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 08 773 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**F 26 B 3/00**  
C 01 B 33/20  
C 11 D 11/02  
// (C 11 D 11/02, 3:12,  
3:04, 1:02, 3:395, 3:386,  
3:50, 9:02, 1:12, 1:66,  
3:37, 3:20, 3:06, 3:10)

②1 Aktenzeichen: P 42 08 773.2  
②2 Anmeldetag: 19. 3. 92  
④3 Offenlegungstag: 23. 9. 93

DE 42 08 773 A 1

⑦1 Anmelder:

Cognis Gesellschaft für Bio- und Umwelttechnologie  
mbH, 4000 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:

Rähse, Wilfried, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Fues,  
Johann Friedrich, Dr., 4048 Grevenbroich, DE; Beck,  
Wilhelm, 4000 Düsseldorf, DE; Welper, Sven, 4300  
Essen, DE

⑤4 Verfahren zur Trocknung von Wertstoffen oder deren Gemischen, die als Netz-, Wasch- und/oder  
Reinigungsmittel geeignet sind

⑤7 Überhitzter Wasserdampf wird als Trocknungsgas eingesetzt und nach dem Ausschleusen des verdampften Wasseranteiles im Kreislauf in die Trocknungsstufe zurückgeführt. Man arbeitet mit Dampfaustrittstemperaturen aus der Trocknungszone von mindestens 150°C, insbesondere von mindestens etwa 180°C, und mit Innendrüken des dampferfüllten Systems im Bereich des Normaldrucks, aber dabei insbesondere mit derart angehobenen Drücken, so daß Lufteinbrüche, beispielsweise an Schädstellen, in das System verhindert werden. System-Innendrüken unterhalb etwa 50 mbar Überdruck sind bevorzugt. Die angegebenen Betriebsparameter für das Verfahren ermöglichen es, gezielt Produkte mit bestimmten Eigenschaften, z. B. Schüttgewicht herzustellen.

DE 42 08 773 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07. 93 308 038/325

15/49

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trocknung von wasserhaltigen Wertstoffen oder Wertstoffgemischen, die als Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmittel und/oder zur Verwendung in solchen Mitteln geeignet sind und auch als wäßrige Zubereitungen vorliegen können, unter Einsatz von überhitztem Wasserdampf als Trocknungsgas, das nach Ausschleusen des verdampften Wasseranteiles im Kreislauf in die Trocknungsstufe zurückgeführt wird.

Zur Erzeugung von Partikeln aus anfänglich flüssigem Produkt, also aus Lösungen oder Suspensionen, kommen in der technischen Anwendung insbesondere die Sprühtrocknung, die Sprühtrocknung mit integrierter Wirbelschicht-Agglomeration und die Wirbelschicht-Sprühgranulation in Frage. Üblicherweise wird bei der Herstellung von Granulaten aus wäßrigen Zubereitungen von Wertstoffen der eingangs genannten Art seit Jahrzehnten weltweit in großtechnischem Maßstab die Sprühtrocknung eingesetzt. Als Trocknungsgasstrom werden Heißluft oder Gemische von Luft und heißen Verbrennungsabgasen verwendet. Textilwaschpulver sowie Wertstoffe und Wertstoffgemische zur Herstellung von Textilwaschmitteln in schütt- und rieselfähiger Pulverform werden in sogenannten Sprühtürmen in der Regel im Bereich des Umgebungsdrucks in Gegenstrom-, seltener in Gleichstromfahrweise, großtechnisch gewonnen.

Zu den Vorteilen des Trocknungsverfahrens unter Einsatz von Heißluft als Trockengas zählt unter anderem neben der beliebigen Verfügbarkeit der Gasphase die Möglichkeit, in offenen Systemen arbeiten zu können, die eine Entsorgung der mit Feuchtigkeit beladenen Heißgasphase durch Abgeben in die Außenluft technisch problemlos ermöglichen. Intensive physikalisch-chemische Untersuchungen über den Ablauf des Trocknungsverfahrens haben darüber hinaus gezeigt, daß die Trocknung mit Heißluft auch schon bei Einsatz vergleichsweise milder Heißgastemperaturen wirkungsvoll und rasch abläuft. Der Trocknungsvorgang am feuchten Partikel setzt weitgehend unabhängig von der Temperatur des verwendeten Heißgases schon bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen — beispielsweise bei Temperaturen der Partikel von etwa 40°C — ein und setzt sich unter vergleichsweise langsamer Steigerung der Partikeltemperatur bis zum Siedebereich des Wassers unter Normaldruck fort. Insgesamt verläuft der Trocknungsvorgang in Heißluft rasch und gerade auch in den letzten Trocknungsstufen sehr effektiv, so daß die Wertstoffe beim Trocknen zum rieselfähigen Gut einer vergleichsweise milden Temperaturbelastung ausgesetzt sind.

Von den Nachteilen und Einschränkungen dieses Verfahrenstyps gerade für das durch die Erfindung angesprochene Sachgebiet der Trocknung von Wertstoffen bzw. Wertstoffgemischen aus den Bereichen der Textilwaschmittel und/oder Reinigungsmittel sei beispielhaft auf die folgenden Punkte verwiesen: Zahlreiche dieser Wertstoffe sind — insbesondere im Fall organischer Komponenten — oxidationsempfindlich. Die Behandlung mit Heißluft kann besonders im höheren Temperaturbereich zu Schädigungen führen. Die Auftrocknung rein oder weitgehend organischer Wertstoffe, z. B. von Tensiden auf Naturstoffbasis, schafft beträchtliche Probleme aus der Brand- oder gar Explosions-Gefahr des Trockengutes. Wichtige Wertstoffkomponenten, insbesondere Niotenside des Waschmittelbereichs, zeigen eine mehr oder weniger starke Pluming-Neigung, d. h. zum Übergang organischer Aerosole in die dampfbeladene Abluft der Sprühtürme. Insgesamt besteht die erhöhte Gefahr der Umweltbelastung durch die großen Mengen der verarbeiteten wäßrigen, festen und gasförmigen Materialanteile und Hilfsstoffe. Überlegungen zur Kreislaufführung des Trocknungsgasstromes haben in der gewerblichen Anwendung dieses Verfahrens keinen durchgreifenden Niederschlag gefunden.

In der älteren Anmeldung DE-A 40 30 688 ist ein Verfahren zur Gewinnung solcher feinteiliger fester schütt- bzw. rieselfähiger Wertstoffe oder Wertstoffgemische für Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmittel aus ihren wäßrigen Zubereitungen beschrieben, wobei überhitzter Wasserdampf als trocknender Heißgasstrom eingesetzt und dabei die Trocknung des partikulären Gutes vor dessen Gefährdung durch thermische Einwirkung abgebrochen wird. Erforderlichenfalls wird dabei die lagerbeständige Schütt- bzw. Rieselfähigkeit des derart partiell aufgetrockneten Gutes durch Zusatz solcher Mischungsbestandteile sichergestellt, die zur Bindung begrenzter Wassermengen befähigt sind. Neben oder anstelle dieser Maßnahme kann auch eine Nachbehandlung zur Homogenisierung des Restfeuchtegehaltes im partikulären Gut und/oder dessen Nachtrocknung unter wertstoffschonenden Bedingungen angeschlossen werden.

Die nachfolgend geschilderte Erfindung betrifft eine gezielte Ausgestaltung dieses Verfahrens aus der genannten älteren Anmeldung. Aus Gründen der Vollständigkeit der Erfindungsoffenbarung wird hiermit die Offenbarung dieser älteren Anmeldung ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht.

Zu berücksichtigen ist in diesem Zusammenhang, daß bis heute die praktischen Erfahrungen beim Einsatz von Trocknungsverfahren unter Verwendung von überhitztem Wasserdampf als Trocknungsgas sehr beschränkt sind, obwohl diese Technologie an sich seit dem Anfang dieses Jahrhunderts bekannt ist und in der Literatur wiederholt beschrieben wird. Die ältere Patentanmeldung DE-A 40 30 688 setzt sich mit dem einschlägigen druckschriftlichen Stand der Technik ausführlich auseinander. Auf diese Angaben der älteren Anmeldung sei hier verwiesen und lediglich die nachfolgenden Veröffentlichungen benannt, die ihrerseits umfangreiche Literaturverzeichnisse zu diesem Arbeitsgebiet enthalten: A. M. Trommelen et al. "Evaporation and Drying of Drops in Superheated Vapors" AIChE Journal 16 (1970) 857—867; Colin Beeby et al. "STEAM DRYING" Soc of Chem Eng, Japan, Tokyo (1984), 51—68 sowie W. A. Stein "Berechnung der Verdampfung von Flüssigkeit aus feuchten Produkten im Sprühturm" Verfahrenstechnik 7 (1973) 262—267.

Ein für das Verständnis der Erfindung wesentlicher grundsätzlicher Unterschied der Trocknung mit Heißluft zur Trocknung mit überhitztem Wasserdampf ist auffallend: Beim Arbeiten mit dem Heißluftstrom setzt der Trocknungsvorgang bereits bei niederen Guttemperaturen wirkungsvoll ein. Die Wasserabreicherung ist dabei derart ausgeprägt, daß beim Erreichen der Guttemperatur von etwa 100°C die Trocknung schon nahezu abgeschlossen ist. So sind beispielsweise bis zu ca. 90% des insgesamt vorhandenen Wassers zu diesem Zeit-



punkt aus dem Tropfen bereits ausgetragen. Völlig anders sieht der Verlauf der Tropfentemperatur beim Einsatz von Heißdampf aus. Durch Kondensation des Heißdampfes auf dem kühleren Einsatzgut und Abgabe der Kondensationswärme an das zu trocknende Gut findet eine spontane Aufheizung des wäßrigen Tropfens auf die Siedetemperatur des Wassers unter Arbeitsbedingungen statt, beim Arbeiten unter Normaldruck also auf Temperaturen von etwa 100°C. Diese Siedetemperatur wird als Mindesttemperatur während des gesamten Trocknungszeitraums im Guttropfen beibehalten. Die jeweilige Beladung der wäßrigen Phase mit den zu gewinnenden Trockenstoffen führt — in Abhängigkeit vom Trocknungsgrad des Tropfens — zu individuellen Abweichungen des Temperaturverlaufs nach oben zu einem früheren oder späteren Zeitpunkt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird unter bewußter Inkaufnahme gewisser Einschränkungen bezüglich des Trocknungsergebnisses im Endprodukt von den vielgestaltigen Vorteilen des Austausches der Heißluft durch überhitzten Wasserdampf im Wirbelschicht-Sprühgranulationsverfahren gerade bei dem erfindungsgemäß betroffenen temperaturempfindlichen Trocknungsgut Gebrauch gemacht. Als ein wesentliches Element sieht die Erfindung hier vor, im Trockengut Restfeuchten zu tolerieren, die — in Abhängigkeit vom Einzelfall — durchaus beträchtlich sein können, gleichzeitig aber entweder durch gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfsmittel die lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit des derart aufgetrockneten kornförmigen Gutes sicherzustellen und/oder eine Nachbehandlung z. B. eine Nachtrocknung vorzusehen. Die Hilfsstoffe können dabei, wie im nachfolgenden noch geschildert wird, ihrerseits ausgewählte Wertstoffe für den geplanten Einsatzzweck oder Inertstoffe sein. Erfindungsgemäß gelingt damit die Einhaltung der Qualitätsnormen der bekanntlich komplexen Anforderungen an die durch die Erfindung betroffenen Mehrstoffgemische auf Basis organischer und anorganischer Mischungskomponenten — beispielsweise Textilwaschmittel — ohne Qualitätseinbuße, jedoch unter Wahrnehmung der Vorteile der Trocknung mit überhitztem Wasserdampf. Oxidationsprozesse an gefährdeten Komponenten der Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel sind unterbunden; Brand- und Explosionsgefahren sind ausgeschaltet. Da der Trocknungsdampf im Kreislauf gefahren wird, entfällt die Abgabe unerwünschter Komponenten in die Umgebungsluft. Lediglich der aus dem zu trocknenden Gut entstandene Dampfteilstrom wird ausgeschleust und bedarf der Reinigung. Dabei anfallende mitgetragene Gutanteile werden verwertet. Auch sonstige technologische Vorteile für die Auslegung der entsprechenden Einrichtungen können genutzt werden.

Die in der älteren Anmeldung DE-A 40 30 688 beschriebene Erfindung ermöglicht zwar eine von Abgas und beladenem Abwasser freie Verfahrensführung, aber die zur Erzielung bestimmter Produkteigenschaften, wie z. B. des Schüttgewichts, einzuhaltenen Verfahrensparameter sind nicht daraus bekannt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Betriebsparameter für das Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, die es ermöglichen, gezielt Produkte mit bestimmten Eigenschaften, z. B. Schüttgewicht, herzustellen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man mit Dampfaustrittstemperaturen aus der Trocknungszone von mindestens 150°C, insbesondere von mindestens etwa 180°C und mit Innendrücken des dampferfüllten Systems im Bereich des Normaldrucks, aber dabei insbesondere mit derart angehobenen Drücken arbeitet, so daß Lufteinbrüche, beispielsweise an Schadstellen, in das System verhindert werden, wobei System-Innendrücke unterhalb etwa 50 mbar Überdruck bevorzugt sind.

Mit diesen Austrittstemperaturen ist es möglich, Wertstoffe und Wertstoffgemische der oben und auch weiter unten beschriebenen Art herzustellen, deren Restfeuchte so gering ist, daß eine nur geringfügige Nachtrocknung bzw. "innere Trocknung" erforderlich ist oder sogar völlig entfallen kann. Durch den leichten Überdruck wird eine durch Lufteinbrüche mögliche Qualitätsverschlechterung der Produkte mit Sicherheit ausgeschlossen. Derartige Lufteinbrüche in das mit Dampf gefüllte Kreislaufsystem treten bei herkömmlichen Anlagen, die mit Luft als Trocknungsgas und üblicherweise bei leichtem Unterdruck arbeiten, an Schadstellen auf, die in großtechnischen Anlagen nicht verhindert werden können.

Das Arbeiten im Bereich des Normaldrucks ermöglicht den vergleichsweise komplikationslosen Betrieb auch in großtechnischen Anlagen mit den geforderten hohen Stoffdurchsätzen pro Zeiteinheit. Da Fremdgas, insbesondere Luft, in das mit Wasserdampf erfüllte Kreislaufsystem nicht einbrechen kann, sind Sekundärschädigungen der angestrebten hochwertigen Produktbeschaffenheit damit zuverlässig ausgeschlossen. Geeignete Arbeitsdrücke liegen im Bereich bis etwa 150 mbar, zweckmäßig bis etwa 75 mbar und vorzugsweise unterhalb 50 mbar. Der Bereich von etwa 5 bis 15 mbar System-Überdruck ist besonders bevorzugt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird insbesondere als Zerstäubungstrocknung in einem sogenannten Sprühturm durchgeführt, wobei das Trocknungsgut mit einer oder mehreren Düsen, insbesondere Einstoffdüsen, Rotationsscheibenzerstäubern und/oder anderen geeigneten Zerstäubungseinrichtungen fein zerteilt wird. Aber auch eine Wirbelschicht-Sprühgranulation oder eine Sprühtrocknung mit integrierter Wirbelschicht-Agglomeration unter Verwendung von Heißdampf als Trocknungsgas läßt sich vorteilhaft mit den genannten Dampfaustrittstemperaturen und Systemüberdrücken betreiben. Die oben genannten Vorteile gelten hier entsprechend.

Zum wirtschaftlichen Betreiben des Verfahrens und zum Erreichen einer ausreichenden Trocknungsgeschwindigkeit sowie eines guten Trocknungsergebnisses hält man die Temperatur des Kreislaufdampfes beim Eintritt in die Trocknungszone vorzugsweise auf mindestens 250°C.

Eine wichtige, das getrocknete Gut charakterisierende Größe ist das Schüttgewicht. Bei der Trocknung der oben genannten Wertstoffe und Wertstoffgemische mit überhitztem Wasserdampf ist es möglich, bei Einhaltung der für großtechnische Anlagen sinnvollen Verfahrensbedingungen einen Bereich von Schüttgewichten einzustellen, der den bei Lufttrocknung um mindestens etwa 10%, in Sonderfällen sogar um mindestens etwa 20%, und zwar sowohl zu höheren als auch zu niedrigeren Schüttgewichten hin übertrifft.

Im einzelnen sind die nachstehenden Bereiche von Verfahrensparametern bevorzugt.

Zum Erzielen eines hohen Schüttgewichts hält man die Temperatur des Kreislaufdampfes beim Eintritt in die Trocknungszone bevorzugt auf mindestens 325°C, insbesondere auf mindestens 350°C. Dies gilt insbesondere für Dampftrocknung mit Düsenzerstäubung. Zum Herstellen von Produkten mit niedrigem Schüttgewicht stellt

man die Temperatur des Kreislaufampfes beim Eintritt in die Trocknungszone bevorzugt auf höchstens 280°C ein. Dabei werden die Begriffe "hohes Schüttgewicht" und "niedriges Schüttgewicht" im Vergleich zu bei der herkömmlichen Trocknung mit Heißluft erhaltenen Produkten verwendet, die zur Zeit, in Abhängigkeit auch von der Rezeptur, Schüttgewichte zwischen etwa 250 bis etwa 600 g/l haben können. So kann "hohes Schüttgewicht" den Bereich von mehr als 300 bis 400 g/l und "niedriges Schüttgewicht" den Bereich von weniger als etwa 400 g/l umfassen. Bei anderen als zur Zeit üblichen Rezepturen und Verfahrensbedingungen umfassen diese Begriffe entsprechend andere Bereiche.

Vorgeschlagen wird außerdem, daß man zum Erhalt eines Produkts mit hohem Schüttgewicht mit einer Wasserverdampfung von mindestens 300, insbesondere mindestens 400 kg/m<sup>2</sup>h, bezogen auf die Querschnittsfläche der Trocknungszone, arbeitet.

Um ein Produkt mit niedrigem Schüttgewicht zu erhalten, arbeitet man dagegen bevorzugt mit einer Wasserverdampfung von 100 bis 250 kg/m<sup>2</sup>h, bezogen auf die Querschnittsfläche der Trocknungszone.

Sowohl eine unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten ausreichende Trocknungsleistung als auch eine Begrenzung der Filterbelastung durch Austrag von Feinstaub werden in einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung erreicht, wenn man den Dampfdurchsatz auf 1,0 bis 4,0, insbesondere 1,5—3,0, bevorzugt 1,8 bis 2,5 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> s, bezogen auf die Querschnittsfläche in der Trocknungszone, einstellt.

Im folgenden wird eine nähere Erläuterung allgemeiner Besonderheiten und sonstiger vorteilhafter Ausführungsformen der Erfindung gegeben, die sich nicht nur auf die Einstellung bestimmter Verfahrensparameter beziehen.

So liegt eine wichtige Ausgestaltung der Erfindung in dem Verzicht auf die Einstellung optimaler Trocknungsergebnisse durch Heißdampfeinwirkung im Verfahrensendprodukt. Restfeuchten, auch durchaus beträchtlichen Ausmaßes, können toleriert werden, wenn in der Zusammensetzung des Gutes sichergestellt ist, daß durch eine Art "Innerer Trocknung" eine so weitgehende Bindung dieses Restwassers stattfindet, daß die lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit des Trockengutes gewährleistet ist.

Verlangt die Temperaturempfindlichkeit des zu trocknenden Wertstoffs oder Wertstoffgemisches die Beibehaltung nicht unbeträchtlicher Wassermengen im Produkt der Haupttrocknung und damit gegebenenfalls die Bindung dieses Restwassers zur Sicherung der lagerbeständigen Schütt- und Rieselfähigkeit des Trockengutes, so werden erfindungsgemäß Hilfsstoffe eingesetzt, die bevorzugt als partikulärer Festkörper zur Wasserfixierung befähigt sind. Eine solche Fixierung von Restwasser kann beispielsweise über dessen Einbindung als Kristallwasser erfolgen. Ebenso ist aber auch eine rein absorptive Bindung begrenzter Wassermengen in Feststoffteilchen der hier betroffenen Art möglich, ohne daß dadurch eine unerwünschte Klebrigkeit bzw. Haftung der Teilchen aneinander bewirkt wird. Die Hilfsstoffe werden dabei in wenigstens so hinreichender Menge eingesetzt, daß trotz der im Gut verbliebenen Restfeuchte die Schütt- und Lagerbeständigkeit gewährleistet ist.

Die das Restwasser bindenden Hilfsstoffe können in einer Ausführungsform der Erfindung dem getrockneten Frischgut zweckmäßigerweise unmittelbar nach dessen Austrag aus dem Trocknungsbehälter zugesetzt und damit intensiv vermischt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden diese Hilfsstoffe allerdings, zumindest anteilsweise, den wäßrigen Lösungen bzw. Suspensionen schon vor dem Einspeisen in die Trocknungszone zugemischt. Möglich ist diese zuletzt genannte Ausführungsform immer dann, wenn die jeweilige Temperaturempfindlichkeit des zu trocknenden Gutes eine so weitgehende Trocknung zuläßt, daß die verbleibende Restfeuchte in hinreichendem Ausmaß durch solche mitverwendeten Hilfsstoffe aufgenommen und gebunden werden kann.

In einer in diesem Zusammenhang bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Restwasser bindende Hilfsstoffe entsprechende Wertstoffe aus dem Bereich der Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmittel eingesetzt, die ihrerseits hinreichend temperaturunempfindlich sind. Typische Beispiele hierfür sind kristallwasserbindende anorganische Wertstoffe aus den Klassen der Builder-Komponenten, der Waschalkalien und/oder der sogenannten Stellmittel, z. B. kristallwasserbindende Silikatverbindungen, insbesondere Zeolithe. Ein für Textilwaschmittel besonders charakteristisches Beispiel ist heute der Zeolith-NaA in Waschmittelqualität mit einem Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g — vergleiche hierzu die Angaben der DE 24 12 837. Beispiele für kristallwasserbindende Waschalkalien sind Soda oder Natriumbicarbonat, während Natriumsulfat als Neutralsalz bzw. Stellmittel beträchtliche Mengen an Kristallwasser binden kann. Neben oder anstelle solcher Hilfsstoffe mit der Fähigkeit zur Kristallwasserbindung binden kann aber das Restwasser auch durch Hilfsmittel bzw. entsprechende Wertstoffe mit der Fähigkeit zur absorptiven Wasserbindung eingesetzt werden. So ist es bekannt, daß bekannte Vergrauungsinhibitoren auf Stärke- bzw. Zellulosebasis, textilweichmachende Hilfsmittel, insbesondere auf Basis anorganischer, quellfähiger Silikate, aber auch eine Reihe von unter Normalbedingungen festen organischen Tensidverbindungen beträchtliche Wassermengen aufnehmen können, ohne mit einer unerwünschten Oberflächenklebrigkeit darauf zu reagieren.

Je nach der Temperaturempfindlichkeit der eingesetzten Wertstoffe bzw. Wertstoffgemische einerseits und der Natur und der Menge der mitverwendeten Hilfsstoffe andererseits können beträchtliche Restwassergehalte im aufgetrockneten Gut zurückbleiben, ohne dessen lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit zu gefährden. Erfindungsgemäß ist daher vorgesehen, die Trocknung mit überhitztem Wasserdampf bei Restwassergehalten des aus der Wirbelschicht entnommenen Gutes im Bereich von etwa 1 bis 20 Gew.-% abzurechnen, wobei Restwassergehalte im Bereich von etwa 5 bis 15 Gew.-% bevorzugt sind. Die hier angegebenen Bereiche beziehen sich dabei auf das Gewicht des aus der Trocknungszone ausgetragenen Gutes. Erfindungsgemäß ist weiterhin bevorzugt, den Anteil dieses Restwassers, der nicht als Kristallwasser gebunden ist, auf höchstens etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise auf nicht mehr als etwa 3 bis 4 Gew.-% einzugrenzen. Auch hier gilt zur Gew.-%-Angabe das zuvor Gesagte.

Eine besonders interessante Ausführungsform der Erfindung sieht die Rückgewinnung und Verwertung der

Kondensationswärme des aus dem Kreislauf ausgeschleusten Wasserdampfanteiles vor. Durch den Einsatz geeigneter Arbeitsschritte kann dabei die Recyclisierung auch der geringen Wertstoffanteile sichergestellt werden, die über den ausgeschleusten Heißdampfstrom den primären Kreislauf des Dampfes verlassen haben. Hier kann beispielsweise unter Ausnutzung der Kondensationswärme des ausgeschleusten Dampfanteiles wie folgt gearbeitet werden:

In einer bevorzugt mehrstufigen Eindampfanlage wird unter Ausnutzung der Kondensationswärme des abgezogenen Dampfteilstromes das Dampfkondensat aufkonzentriert. Das dabei anfallende Restkonzentrat wird in den Verfahrensprimärkreislauf zurückgeführt. Insbesondere kann dieses Restkonzentrat dem durch überhitzten Heißdampf zu trocknenden Wertstoffslurry zugegeben werden.

Falls erforderlich, kann bei der Kondensation des aus dem Primärkreislauf ausgeschleusten Heißdampfes eine hier gegebenenfalls anfallende mit geringsten Wertstoffmengen beladene Restgasphase einem nachfolgenden Aufarbeitungsschritt — beispielsweise einer Verbrennung, der Behandlung in Biofiltern oder in Waschanlagen — zugeführt werden. Durch eine solche Kombination der Maßnahmen eines praktisch vollständigen Recyclisierens der jeweiligen Teilströme und der zuverlässigen Vernichtung von letzten Restspuren ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren auf dem hier betroffenen Arbeitsgebiet großtechnischer Fertigung erstmalig die Möglichkeit Wertstoffe und Wertstoffgemische aus dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel abluftfrei und frei von beladenem Abwasser zu gewinnen.

Neben oder an Stelle des Einsatzes von zur Bindung des Restwassers befähigten Hilfsstoffen sieht die Erfindung ferner eine Nachbehandlung des primär angefallenen, teilgetrockneten Granulats vor, falls die Restfeuchte des getrockneten Gutes noch zu hoch ist. Die Nachbehandlung wird durch zwei technische Konzeptionen realisiert, die auch miteinander verbunden werden können.

Die erste dieser Konzeptionen geht davon aus, daß der individuelle Trocknungsgrad des jeweils betroffenen Partikels von seiner Teilchengröße bestimmt wird. Wird erfindungsgemäß das Trocknungsverfahren zu einem Zeitpunkt abgebrochen, an dem noch beträchtliche Mengen an Restfeuchte im Gut vorliegen, dann wird eine integrale Betrachtung des Restfeuchtegehaltes der Wirklichkeit nur teilweise gerecht. In der differentiellen Betrachtung der Verteilung dieser Restfeuchte über die einzelnen Gutanteile zeigt sich, daß die Fein- beziehungsweise Feinstanteile sehr weitgehend oder vollständig aufgetrocknet sein können, während die gröberen Gutanteile noch so feucht sind, daß eine lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit für das dem Wirbelbett entnommene Gut noch nicht sichergestellt ist. In einer wichtigen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dementsprechend eine "Nachtrocknung" des Primärgutes aus der Trocknungszone durch einen zusätzlichen, mindestens einstufigen Nachbehandlungsschritt erreicht, der — ohne das pulverförmige Gut einer Gefährdung durch Verklebung auszusetzen — zu einer Homogenisierung des Feuchtegehalts über das Gesamtgut unabhängig von der individuellen Teilchengröße führt. Auf diese Weise kann aus den noch vergleichsweise feuchten gröberen Anteilen des Gutes soviel an Restfeuchte in das Fein- und Feinstgut übertragen werden, daß nach diesem Homogenisierungsschritt die lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit des Trockengutes gewährleistet sind, ohne daß es des zusätzlichen Austrages weiterer Feuchtemengen aus dem Schüttgut bedarf.

Zur Verwirklichung dieser Nachbehandlungsstufe sind alle Verfahrenstechniken geeignet, die den Feuchtegehalt der einzelnen Partikel unter gleichzeitiger Verhinderung eines Verklebens der Masse ausgleichen. Lediglich beispielhaft seien hier das Umwälzen, Mischen oder Schütteln des primär angefallenen Gutes im kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren genannt. Besonders geeignet kann eine Nachbehandlung des Gutes in einem nachgeschalteten Wirbelbett sein.

Hierbei wird mit beliebigen Gasen, vorzugsweise mit Umgebungsluft, gearbeitet. Oxidative Materialgefahren und unerwünschte Verunreinigungen der Abluft treten hierbei nicht oder kaum mehr auf und sind leicht zu beherrschen. Da das zu trocknende Gut dem Wirbelbett mit erhöhter Temperatur — üblicherweise im Bereich von etwa 105°C — entnommen wird, kann über eine solche nachgeschaltete Feuchtegleichhomogenisierung in einer Wirbelschicht noch eine geringfügige zusätzliche Absenkung der Restfeuchte erzielt werden.

Neben oder anstelle einer solchen Hilfsmaßnahme kann im erfindungsgemäßen Verfahren aber auch eine zusätzliche Trocknung in einer oder mehreren Stufen zur weiteren Absenkung der Restfeuchte vorgesehen sein. Charakteristisch für die Nachtrocknung ist, daß hier unter Bedingungen gearbeitet wird, die die Wertstoffe des Trockenguts nicht schädigen. Als Beispiel von Verfahrensparametern zur Risikominderung seien genannt: Absenkung der Temperatur der Heißgasphase, Verzicht auf überhitzten Wasserdampf als Heißgas und dessen Ersatz durch Trocknungsgase anderen Ursprungs, beispielsweise Luft und/oder Inertgas sowie Übergang in eine andere Trocknungstechnologie.

Für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich insbesondere wäßrige Zubereitungen solcher Wertstoffe und Wertstoffkombinationen aus dem Gebiet der Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmittel, die durch kurzfristige Einwirkung von Wasser bzw. Wasserdampf im Bereich einer Guttemperatur von 100 bis 120°C nicht oder nicht wesentlich geschädigt werden. Geeignet sind insbesondere als Wertstoffbestandteile Komponenten dieser Art, die unter den Arbeitsbedingungen den angegebenen Temperaturbereich wenigstens für einen Zeitraum von etwa 5 s bis 5 min. schadlos überstehen. Entscheidend ist, daß der Zeitraum dieser Temperatureinwirkung im erfindungsgemäßen Verfahren so kurz gehalten wird, daß unter den gewählten Arbeitsbedingungen substantielle Schädigungen des zu trocknenden Gutes noch nicht auftreten. So können beispielsweise auch an sich hydrolysegefährdete Tensidverbindungen unter diesen Arbeitsbedingungen Verweilzeiträume von einigen Sekunden bis einigen Minuten weitgehend unbeschadet überstehen, wenn bestimmte, dem einschlägigen Fachmann bekannte Rahmenbedingungen eingehalten werden. So wird es möglich, daß man im erfindungsgemäßen Trocknungsverfahren wäßrige Zubereitungen wasserlöslicher und/oder unlöslicher organischer und/oder anorganischer Wertstoffe aus Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmitteln der Trocknung unterwirft, die beispielsweise den nachfolgenden Stoffklassen zuzuordnen sind: Komponenten mit Tensid- bzw. Emulgatorwirkung, anorganische und/oder organische Gerüstsubstanzen oder Builder-Komponenten, Waschal-

kalien, Stellmittel bzw. Neutralsalze, Textilweichmacher, Bleichaktivatoren, Hilfsstoffe zur Verbesserung des Schmutztragevermögens der Flotten wie Vergrauungsinhibitoren oder auch Abrasivstoffe.

In einer wichtigen Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Trocknung von Wertstoffmischungen für den Aufbau von Textilwaschmitteln eingesetzt. Die zu trocknenden wäßrigen Einsatzmaterialien enthalten dabei waschaktive Tenside zusammen mit Gerüst- bzw. Builder-Substanzen, sowie gewünschtenfalls Waschkalkalien und/oder Neutralsalze. Dabei ist hier wenigstens ein Teil der eingesetzten Mehrstoffmischungen zur Bindung und/oder Fixierung von Restwasser, insbesondere in Form von Kristallwasser befähigt. Bei solchen Stoffmischungen wird in aller Regel nicht das Textilwaschmittel in seiner Gesamtheit der Trocknung mit Heißgas ausgesetzt. Die extreme Temperaturempfindlichkeit peroxidenthaltender Bleichkomponenten, wie Perborat-Monohydrat beziehungsweise Tetrahydrat und entsprechender anderer besonders temperatursensitiver Komponenten läßt das nicht zu. Als weitere Beispiele seien Enzyme, Duftstoffe, Bleichaktivatoren und andere Kleinkomponenten genannt. Auch die Erfindung sieht dementsprechend unter anderem die Herstellung sogenannter Mehrkomponenten-Turmpulver vor, die einen Großteil der das Fertigwaschmittel ausmachenden Komponenten in Mischung vereinigt enthalten, nachträglich aber noch mit flüssigen und/oder festen weiteren Wirkstoffkomponenten beaufschlagt bzw. vermischt werden. Bekannte Beispiele für solche Flüssigkomponenten sind insbesondere leichtflüchtige niotensidische Komponenten, die im erfindungsgemäßen Verfahren zwar nicht mehr über das Abgas in die Umwelt entlassen werden, deren Zugabe zum Gesamtwaschmittel gleichwohl durch nachträgliches Aufdüsen auf ein erfindungsgemäß vorbereitetes saugfähiges Granulat einfach ausgestaltet werden kann.

Im folgenden finden sich allgemeine Angaben von Wertstoffen für die unmittelbare oder mittelbare Verwendung bei der Herstellung von Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmitteln unter Einsatz der erfindungsgemäßen Arbeitsprinzipien, wobei diese Zusammenstellung an heute üblichen Komponenten von Textilwaschmitteln dargestellt ist. Als anionische Tenside sind zum Beispiel Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren brauchbar. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100% aus gesättigten  $C_{12-18}$ -Fettsäureseifen und zu 0 bis 50% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

Weiterhin geeignete synthetische anionische Tenside sind solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate. Besondere Bedeutung kann dabei das erfindungsgemäße Verfahren für entsprechende Verbindungen pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs haben.

Als Tenside vom Sulfonatyp kommen Alkylbenzolsulfonate ( $C_9-15$ -Alkyl), Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Sulfonate in Betracht, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12-18}$ -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Geeignet sind auch die Alkansulfonate, die aus  $C_{12-18}$ -Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation beziehungsweise durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie insbesondere die Ester von Alpha-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die Alpha-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Wichtige Tensid- beziehungsweise Emulgatorkomponenten sind in diesem Zusammenhang auch die sogenannten Di-salze, die sich durch Verseifung der zuvor genannten Alpha-sulfonierten Fettsäure-Methylester beziehungsweise durch unmittelbare Sulfonierung von insbesondere gesättigten Fettsäuren — insbesondere  $C_{12-18}$ -Fettsäuren — herstellen lassen.

Geeignete Tenside vom Sulfatyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, d. h. aus Fettalkoholen, z. B. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den  $C_{10-20}$ -Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit insbesondere 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs sind geeignete Komponenten. Als Beispiel für Synthese-Alkohole seien Verbindungen wie 2-Methyl-verzweigte  $C_9-11$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid genannt. Ferner eignen sich sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen vorliegen.

Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol einer aliphatischen Verbindung mit im wesentlichen 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Carbonsäuren, Fettamine, Carbonsäureamide oder Alkansulfonamide verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 8 bis 20 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie z. B. an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Neben den wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht beziehungsweise nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 2 bis 7 Ethylenglykolether-Resten im Molekül von Interesse, insbesondere wenn sie zusammen mit wasserlöslichen, nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren kann der Verschleppungstendenz solcher nichtionischen Tenside dadurch Rechnung getragen werden, daß Komponenten dieser Art ganz oder teilweise nach Abschluß der Trocknung mit Heißdampf auf das erhaltene Granulat aufgetragen werden. Insbesondere kann das auch Gültigkeit für bei Raumtemperatur flüssige Niotenside haben.

Außerdem können als nichtionische Tenside auch Alkyglykoside der allgemeinen Formel  $R-O-(G)_x$  eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10 liegt.

Als organische und anorganische Gerüst- beziehungsweise Builder-Substanzen eignen sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende lösliche und/oder unlösliche Komponenten, die Calciumionen auszufällen

oder komplex zu binden vermögen. Geeignete und insbesondere ökologisch unbedenkliche Builder-Substanzen sind feinkristalline synthetische Zeolithe der bereits geschilderten Art. Als weitere Builder-Bestandteile, die insbesondere zusammen mit den Zeolithen eingesetzt werden können, kommen (co-)polymere Polycarboxylate in Betracht, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche mit 50% bis 10% Maleinsäure. Das Molekulargewicht der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100 000, das der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist ein Molekulargewicht von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether, in denen der Anteil der Säure mindestens 50% beträgt. Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 41 44 226 und 41 46 495 beschrieben sind, sowie polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und anschließende Disproportionierung mittels Alkalien erhalten werden und aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten beziehungsweise Acroleineinheiten aufgebaut sind.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure und Nitrilotriacetat (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist.

In Fällen, in denen ein Phosphat-Gehalt toleriert wird, können auch Phosphate mitverwendet werden, insbesondere Pentanatriumtriphosphat, gegebenenfalls auch Pyrophosphate sowie Orthophosphate, die in erster Linie als Fällungsmittel für Kalksalze wirken.

Geeignete anorganische, nicht komplexbildende Salze sind die — auch als "Waschalkalien" bezeichneten — Bicarbonate, Carbonate, Borate oder Silikate der Alkalien; von den Alkalisilikaten sind vor allem die Natriumsilikate mit einem Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  wie 1 : 1 bis 1 : 3,5 brauchbar. Aus den restlichen Gruppen üblicher Waschmittelbestandteile kommen zur Mitverwendung im erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere Komponenten aus den Klassen der Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), der Neutralsalze und der textilweichmachenden Hilfsmittel in Betracht.

Geeignete Vergrauungsinhibitoren sind beispielsweise Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische. Als typisches Beispiel für einen geeigneten Vertreter der Neutralsalze ist das bereits erwähnte Natriumsulfat zu nennen. Geeignete Weichmacher sind beispielsweise quellfähige Schichtsilikate von der Art entsprechender Montmorillonite, beispielsweise Bentonit.

Hochtemperatur-sensitive übliche Mischungsbestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln, wie Bleichmittel auf Basis von Per-Verbindungen, Enzyme aus der Klasse Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. Bakterienstämme oder Pilze, Stabilisatoren, Parfüme, temperaturempfindliche Farbstoffe und dergleichen, werden wie bereits angegeben zweckmäßigerweise mit dem zuvor gewonnenen Granulat vermischt.

Im folgenden werden Beispiele und Versuchsergebnisse des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben, ohne daß die Erfindung darauf beschränkt ist.

#### Beispiele

In einem Versuchssprühturm im Technikumsmaßstab vom Typ "Minor Produktion" der Firma Niro-Atomizer mit einem Querschnitt von  $1,13 \text{ m}^2$  wurde ein Pulverprodukt, sogenanntes "Turmpulver", eines Waschmittels durch Versprühen von Waschmittelslurry mittels Rotationszerstäubung in überhitztem Wasserdampf hergestellt. Der Waschmittelslurry enthielt im Feststoffanteil 16 Gew.-% Tenside, etwa 20 Gew.-% Soda sowie Zeolith NaA, Wasserglas, Sokalan (R) sowie übliche Kleinkomponenten. Der Wasseranteil des Slurrys betrug 42 Gew.-%. Der Druck in der Versuchsanlage war von 5 mbar Unterdruck bis 10 mbar Überdruck einstellbar. Die Versuche wurden im Bereich von 1 mbar Unterdruck bis 2 mbar Überdruck, bevorzugt bei 0,5 mbar Überdruck gefahren.

Zum Vergleich wurden auch Zerstäubungsversuche mit Luft als Trocknungsgas durchgeführt.

Zunächst wurde die Ein- und Austrittstemperatur des überhitzten Wasserdampfs konstant gehalten und die Wasserverdampfung von 1,3 auf  $5,2 \text{ kg/m}^2\text{h}$  gesteigert. Die Austrittstemperatur wurde durch eine entsprechende Erhöhung des Dampfdurchsatzes auf etwa konstante Werte gehalten (Tabelle 1). Die in Tabelle 1 erhaltene Wasserverdampfung pro Flächeneinheit liegt um etwa zwei Größenordnungen niedriger als bei einem großtechnischen Sprühturm. Bezieht man die Wasserverdampfung aber auf das Turmvolumen, liegt sie in der gleichen Größenordnung. Deutlich ist die Abhängigkeit der Schüttdichte von der Größe der Wasserverdampfung ohne eine wesentliche Änderung der Restfeuchte erkennbar. Die außerdem in Tabelle 1 genannte Größe X50 gibt den Durchmesser an, der von 50% aller Teilchen unterschritten wird.

Tabelle I

Beispiel	Dampf- trittstem- peratur (°C)	Dampfaus- tritts- peratur (°C)	Wasserver- dampfung (kg/m <sup>2</sup> h)	Gasdurch- satz (kg/h)	Restfeuchte des erhaltenen Produkts (%)	Schüttdichte (g/l)	Partikel- größe X50 (µm)
1	317	192	1,3	61	3,0	321	47
2	315	191	1,3	61	4,0	341	49
3	318	194	1,5	64	3,0	337	79
4	315	190	1,9	67	4,0	305	56
5	317	190	2,9	85	4,8	362	52
6	318	192	4,8	115	2,6	387	
7	318	190	5,2	120	2,0	404	60

Tabelle 2

Beispiel	Dampfeintrittstemperatur (°C)	Dampfaustrittstemperatur (°C)	Wasserverdampfung (kg/m <sup>2</sup> h)	Gasdurchsatz (kg/h)	Restfeuchte des erhaltenen Produkts (%)	Schüttdichte (g/l)
8	343	204	5,7	105	9,4	431
9	330	178	5,5	105	10,4	406
10	325	175	5,6	105	9,5	390
11	310	168	5,4	105	11,6	340
12	305	162	5,4	380	12,6	432
13	260	143	5,7	380	9,6	503
14	245	134	4,9	380	15,5	520
15	220	122	4,3	380	19,2	544
16	200	112	4,5	380	18,2	502

Zum Vergleich wurden Versuche mit Luft als Trocknungsgas unter ansonsten gleichen Bedingungen gefahren. Bei konstanter Lufteintrittstemperatur und konstantem Luftdurchsatz wurde durch Erhöhung des Slurrydurchsatzes die Wasserverdampfung von 1,9 kg/m<sup>2</sup>h auf etwa das Doppelte erhöht. Hier wurde nur eine geringfügige, unter 10% liegende Zunahme des Schüttgewichts sowie eine geringe Abnahme der Partikelgröße festgestellt. Dagegen stieg bei der Trocknung mit überhitztem Wasserdampf das Schüttgewicht unter ansonsten gleichen

Bedingungen doppelt so stark an.

Ferner wurden Versuche mit Rotationszerstäubung gefahren, um die Abhängigkeit der Schüttdichte und der Partikelgröße von der Ein- und Austrittstemperatur bei überhitztem Wasserdampf und Luft als Trocknungsgas zu ermitteln. Eine deutliche Erhöhung der Schüttdichte und eine Abnahme der Partikelgröße wurde bei einer Abnahme der Ein- und Austrittstemperatur von Heißluft als Trockengas festgestellt. Wird jedoch mit überhitztem Dampf getrocknet, so ändern sich die Schüttdichte und Partikelgröße kaum mit einer Änderung der Ein- und Austrittstemperatur des Trocknungsgases, sofern die Zerstäubung des Slurry mit einer Rotationsscheibe vorgenommen wird. Wird dagegen mit einer Düse zerstäubt (Tabelle 2, Beispiele 8 bis 11) so steigt die Schüttdichte mit steigender Eintrittstemperatur. Bei der Verwendung von Luft als Trocknungsgas (Beispiele 12 bis 16) gilt das Umgekehrte. In den Beispielen 8 bis 16 der Tabelle 2 wurde ebenso ein Slurry eines Universalwaschmittels der oben angegebenen Rezeptur, aber mit einer Anfangsfeuchte von etwa 50% unter ansonsten gleichen Bedingungen wie in den Beispielen 1 bis 7 zerstäubt.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Trocknung von wasserhaltigen Wertstoffen oder Wertstoffgemischen, die als Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmittel und/oder zur Verwendung in solchen Mitteln geeignet sind und auch als wäßrige Zubereitungen vorliegen können, unter Einsatz von überhitztem Wasserdampf als Trocknungsgas, das nach Ausschleusen des verdampften Wasseranteiles im Kreislauf in die Trocknungsstufe zurückgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Dampfaustrittstemperaturen aus der Trocknungszone von mindestens 150°C, insbesondere von mindestens etwa 180°C und mit Innendrücken des dampferfüllten Systems im Bereich des Normaldrucks, aber dabei insbesondere mit derart angehobenen Drücken arbeitet, so daß Lufteinbrüche, beispielsweise an Schadstellen, in das System verhindert werden, wobei System-Innendrücke unterhalb etwa 50 mbar Überdruck bevorzugt sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Trocknung als Zerstäubungstrocknung vornimmt, wobei das Trocknungsgut mit einer oder mehreren Düsen, insbesondere Einstoffdüsen, mit Rotationsscheibenzerstäubern und/oder anderen geeigneten Zerstäubungseinrichtungen fein zerteilt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur des Kreislaufdampfes beim Eintritt in die Trocknungszone auf mindestens 250°C hält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Erzielen eines hohen Schüttgewichts die Temperatur des Kreislaufdampfes beim Eintritt in die Trocknungszone auf mindestens 325°C, insbesondere mindestens 350°C hält.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Erzielen eines niedrigen Schüttgewichts die Temperatur des Kreislaufdampfes beim Eintritt in die Trocknungszone auf höchstens 280°C hält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Erhalt eines Produkts mit hohem Schüttgewicht mit einer Wasserverdampfung von mindestens 300, insbesondere mindestens 400 kg/m<sup>2</sup>h, bezogen auf die Querschnittsfläche der Trocknungszone, arbeitet.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Erhalt eines Produkts mit niedrigem Schüttgewicht mit einer Wasserverdampfung von 100 bis 250 kg/m<sup>2</sup>h, bezogen auf die Querschnittsfläche der Trocknungszone, arbeitet.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man den Dampfdurchsatz auf 1,0 bis 4,0, insbesondere 1,5 bis 3,0, bevorzugt 1,8 bis 2,5 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>s, bezogen auf die Querschnittsfläche in der Trocknungszone, einstellt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man zur zumindest teilweisen Bindung des im nicht vollständig getrockneten Produkt enthaltenen Restwassers Hilfsstoffe einsetzt, so daß die lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit des Trockenguts sichergestellt ist, und diese Hilfsstoffe, zumindest anteilsweise, den wäßrigen Lösungen bzw. Suspensionen insbesondere schon vor der Trocknung zumischt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hilfsstoffe zur Bindung des Restwassers Komponenten des Netz-, Wasch- bzw. Reinigungsmittels, insbesondere Builder, Waschalkalien und/oder Stellmittel einsetzt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Trocknung mit dem überhitztem Wasserdampf bei Restwassergehalten im Bereich von etwa 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere im Bereich von etwa 5 bis 15 Gew.-% abbricht und dabei vorzugsweise den Gehalt an freiem, nicht als Kristallwasser gebundenen Wasser auf Werte von höchstens etwa 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des aus der Trocknungszone ausgetragenen Gutes, begrenzt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man den Restfeuchtegehalt des erhaltenen Granulats in einem mindestens einstufigen Nachbehandlungsschritt homogenisiert.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man den Restfeuchtegehalt in einer Wirbelschicht mit Luft als Fluidisierungsgas homogenisiert.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das noch Restwasser enthaltende Granulat unter wertstoffschonenden Bedingungen agglomeriert und nachtrocknet bzw. nachbehandelt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Zubereitungen solcher Wertstoffe oder Wertstoffkombinationen einsetzt, die durch kurzfristige Einwirkung von Wasser und Wasserdampf im Temperaturbereich von 100 bis 120°C nicht geschädigt werden und diesen Temperaturbereich wenigstens für einen Zeitraum von 5 s bis 5 min. in der eingesetzten Zubereitungsform schadlos überstehen.



16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Zubereitungen wasserlöslicher und/oder unlöslicher organischer und/oder anorganischer Wertstoffe aus Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmitteln, wie Komponenten mit Tensid- bzw. Emulgator-Wirkung, anorganischer und/oder organische Gerüstsubstanzen oder Builderkomponenten, Waschalkalien, Stellmittel bzw. Neutralsalze, Textilweichmacher, Bleichaktivatoren, Hilfsstoffe zur Verbesserung des Schmutztragevermögens wie Vergrauungsinhibitoren und Abrasivstoffe dem Verfahren unterwirft.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Wertstoffe ausgewählte Einzelkomponenten organischer oder anorganischer Natur aus den Klassen der Tenside bzw. Emulgatoren oder der Gerüstsubstanzen bzw. Builder, insbesondere aus dem Gebiet der Wertstoffe für Textilwaschmittel, als rieselfähiges Trockengut gewonnen werden.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß Wertstoffabmischungen für den Aufbau von Textilwaschmitteln aufgetrocknet werden, die Tenside zusammen mit Gerüst- bzw. Buildersubstanzen und gewünschtenfalls Waschalkalien und/oder Neutralsalzen enthalten, wobei ein Teil der Mehrstoffmischungen zur Bindung und/oder Fixierung von Restwasser befähigt ist.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18 zur Gewinnung von rieselfähigen Tensid-Feststoffen, insbesondere Aniontensiden auf Naturstoffbasis, die insbesondere in Abmischung mit löslichen anorganischen Salzen zur Absicherung der Rieselfähigkeit und/oder des Schüttgewichtes vorliegen.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18 zur Herstellung von getrockneten Wirtstoffen auf Silikat-Basis, die insbesondere in Textilwaschmitteln Verwendung finden können und dabei entsprechende quellfähige und/oder nichtquellfähige Vertreter wie Schichtsilikate und/oder Zeolith-Verbindungen, insbesondere Zeolith NaA in Waschmittelqualität, umfassen.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18 zur Gewinnung von Textil-Waschmittel-Turmpulvern, denen temperatursensitive und/oder wasserdampfflüchtige Komponenten zum Aufbau der fertigen Textilwaschmittel zugesetzt werden.

- Leerseite -

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---